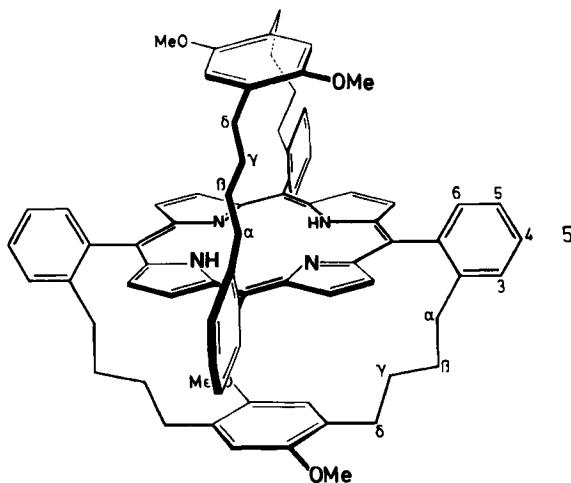


Verschiebung von  $\Delta\delta = 1.79$  gegenüber dem entsprechenden von 2. Diese Daten sind starke Argumente für die hochsymmetrische Struktur 5 mit paralleler Anordnung der aromatischen Ringe auf beiden Seiten der Porphyrin-Ebene (vgl.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Verbindung C<sup>(7)</sup>).



Demethylierung von **5** unter milden Bedingungen (BBr<sub>3</sub>, Dichlormethan, 3 h, -40°C, Lichtausschluß) und nachfolgende Oxidation mit 1,2-Dichlor-4,5-dicyan-*p*-benzochinon (Dichlormethan/Methanol 1:1, 1 h, 20°C) ergaben nach Chromatographie (neutrales Aluminiumoxid Brockmann-Aktivitätsstufe 2-3, Toluol) und Kristallisation aus Toluol/Hexan in 41% Ausbeute das Bis(chinon) **1**.

1 bildet violette Nadeln vom  $Fp = 281-282^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>. Im Massenspektrum ergibt das Molekülion bei  $m/z = 1046$  den Basispeak; anders als bei 5 werden jedoch, offenbar durch die Labilität der Chinonringe, ausgeprägtere Fragmentierungen gefunden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht weitgehend dem von 5 und stützt daher die vorgeschlagene räumliche Struktur dieser Systeme [ $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -2.82$  (s, 2 H, NH), 0.13-0.16 (dd', 8 H,  $\delta\text{-CH}_2$ ), 0.28-0.30 (m, 8 H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 0.84-0.86 (m, 8 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.29-2.31 (dd', 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 4.04 (s, 4 H, Chinon-H), 7.54-7.56 (d',  $J \approx 6.8$  Hz, 4 H, 3-H), 7.61-7.64 (dd',  $J \approx 6.8$  Hz, 4 H, 5-H), 7.68-7.70 (dd',  $J \approx 6.8$  Hz, 4 H, 4-H), 8.41-8.43 (d',  $J \approx 6.3$  Hz, 4 H, 6-H), 8.64 (s, 8 H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ )].

Die Umwandlung von **1** in Metallocporphyrine sowie optische und ESR-Untersuchungen von Elektron-Transfer-Reaktionen, an denen aufgrund der Struktur von **1** Chinon-Porphyrin-Wechselwirkungen beteiligt sein müssen, sind in Angriff genommen.

Eingegangen am 10. Mai 1984 [Z 827]

[1] I. Tabushi, N. Koga, M. Yanagita, *Tetrahedron Lett.* 1979, 257; J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 609; J. L. Y. Kong, P. A. Loach, *J. Heterocycl. Chem.* 17 (1980) 737; S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, M. Migita, T. Okada, N. Mataga, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2099; K. Nagappa Ganesh, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1982, 1611; K. Nagappa Ganesh, J. K. M. Sanders, J. C. Waterton, *ibid.* 1982, 1617; J. S. Lindsey, D. C. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4498; A. R. McIntosh, A. Siemiarczuk, J. R. Bolton, M. J. Stillman, T.-F. Ho, A. C. Weedon, *ibid.* 105 (1983) 7215; A. Siemiarczuk, A. R. McIntosh, T.-F. Ho, M. J. Stillman, K. J. Roach, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, *ibid.* 105 (1983) 7224; S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, A. Karen, T. Okada, N. Mataga, *ibid.* 105 (1983) 7771; T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature (London)* 307 (1984) 630; J. E. Baldwin, P. Perlmuter, *Top. Curr. Chem.* 121 (1984) 181; zit. Lit.

[2] J. Weiser, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1983.

[3] G. Schill, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 691 (1966) 79.

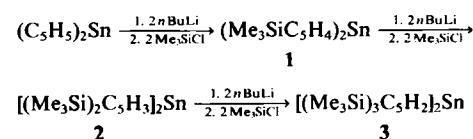
- [4] Elementaranalysen und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.
- [5] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3145; A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 476.
- [6] M. Momenteau, B. Loock, J. Mispelter, E. Bisagni, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 77.
- [7] Verbindung C: violette Mikrokristalle,  $F_p = 296\text{--}297^\circ\text{C}$  (aus Dichlormethan/Methanol); MS:  $m/z$  1106 ( $M^\ddagger$ , 100%), 1092 (2), 1078 (7), 553 ( $M^\ddagger$ /2, 30);  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ );  $\delta = -2.81$  (s, 2 H), 0.78–1.44 (m, 14 H), 1.73–1.89 (m, 4 H), 2.25 (s, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 2.40–2.52 (m, 2 H), 2.56–2.73 (m, 10 H), 2.75–2.85 (m, 2 H), 3.67 (s, 6 H), 5.40 (s, 1 H), 5.43 (s, 1 H), 6.23 (s, 2 H), 7.39–7.48 (dd,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 7.68–7.80 (m, 12 H), 8.46 (s, 4 H), 8.49 (s, 4 H).

## Stufenweise Lithiierung und Silylierung von Stannocen\*\*

*Von Alan H. Cowley\*, Peter Jutzi, Franz X. Kohl,  
Jonathan G. Lasch, Nicholas C. Norman und  
Ewald Schlüter*

Die Eigenschaften  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierter Cyclopentadienyl-  
liganden sind komplementär zu denen des bekannteren  
Pentamethylcyclopentadienyl-Analogons<sup>[1]</sup>. Zur Einführung  
der silylierten Liganden wurde bisher z. B.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Li}$  mit Metallhalogeniden umgesetzt. Wir be-  
richten über einen neuen Syntheseweg zu polysilylierten  
Cyclopentadienylverbindungen, der vom unsubstituierten  
Metallocen ausgeht.

Reaktion von  $(C_5H_5)_2Sn$  mit  $nBuLi$  (Molverhältnis 1:2, Tetrahydrofuran,  $-78^\circ C$ ) führt zu 1,1'-Dilithiostannocen<sup>[2]</sup>, das mit  $Me_3SiCl$  in  $(Me_3SiC_5H_4)_2Sn$  1 umgewandelt werden kann. Bei Wiederholung dieser Sequenz bilden sich schrittweise 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)stannocen 2 und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)stannocen 3.



**2** wurde durch Elementaranalyse und hochauflösendes Massenspektrum identifiziert ( $M_r$  (ber.) 536.1381;  $M_r$  (gef.) 536.1392). Außerdem konnte **2** auch aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Li}$  und  $\text{SnCl}_2$  erhalten werden. NMR-Untersuchungen zeigen<sup>[3]</sup>, daß wie bei Lanthanoid-Komplexen<sup>[1]</sup> jeder  $\eta^5$ -Cyclopentadienylring in 1,3-Stellung silyliert ist.

Von 3, das sich auch aus  $(Me_3Si)_3C_5H_2Li$  und  $SnCl_2$  herstellen läßt, fertigten wir eine Röntgen-Strukturanalyse an (Abb. 1)<sup>[4]</sup>. Obwohl nur Kristalle minderer Qualität isoliert werden konnten, so daß die geometrischen Parameter nicht sehr genau sind, werden doch zwei Aspekte deutlich: 1. Die 1,2,4-Substitution der Cyclopentadienylringe entspricht der in den Komplexen  $(Me_3Si)_3C_5H_2Li \cdot \text{Base}^{[5]}$ . 2. Der Winkel Ringzentrum-Sn-Ringzentrum ist mit  $162(2)^\circ$  beträchtlich größer als die entsprechenden Winkel (Durchschnittswerte) in  $(\eta^5-C_5H_5)_2Sn$  ( $145.8^\circ$ )<sup>[6]</sup> und  $(\eta^5-Me_2C_5)_2Sn$  ( $144.1^\circ$ )<sup>[7]</sup>.

[\*] Prof. Dr. A. H. Cowley, J. G. Lasch, Dr. N. C. Norman  
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)

Prof. Dr. P. Jutzi, F. X. Kohl, E. Schlüter  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

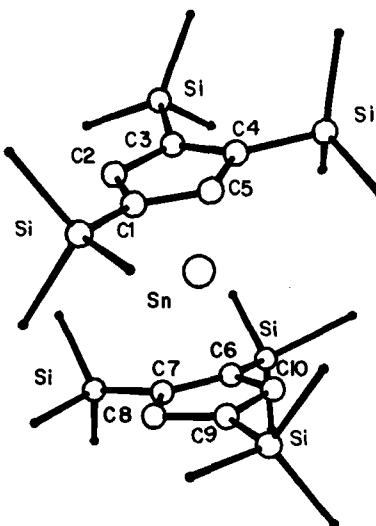


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 1.42(3), C1-C5 1.49(4), C2-C3 1.56(3), C3-C4 1.54(3), C4-C5 1.48(4), C6-C7 1.57(4), C6-C10 1.54(3), C7-C8 1.50(2), C8-C9 1.54(2), C9-C10 1.53(4).

Eingegangen am 27. März,  
in veränderter Fassung am 7. Juni 1984 [Z 781]

- [1] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1190.
- [2] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, T. C. Wright, *Organometallics* 2 (1983) 1691.
- [3] 2:  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.3 (s, 36 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 6.2 (br. s, 4 H, H-4,4',5,5'), 6.4 (br. s, 2 H, H-2,2').  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (20 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 119.4 (s, C-4,4',5,5'), 125.5 (s, C-2,2'), 26.2 (s, C-1,1',3,3').
- [4] 3: Monoklin (aus *n*-Hexan), Raumgruppe  $\text{P}2_1$ ,  $Z$  = 2;  $a$  = 10.566(8),  $b$  = 18.24(3),  $c$  = 10.621(4) Å,  $\beta$  = 100.21(5) $^\circ$ ,  $V$  = 2014 Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.133 g/cm $^3$ ;  $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\lambda$  = 0.71069 Å),  $\mu$  = 8.3 cm $^{-1}$ ; 3417 unabhängige Reflexe, davon 1673 mit  $I > 2.5\sigma(I)$ . Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, Verfeinerung mit der Methode kleinsten Quadrat (Vollmatrix). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden lokalisiert; Verfeinerung bis  $R$  = 0.132. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50931, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994.
- [6] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 925.
- [7] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.

### Thiolat-Chemie der Eisengruppenelemente:

#### Synthese und Struktur der Komplexe

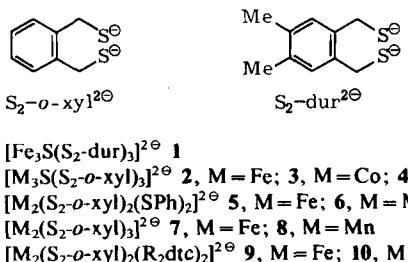
$[\text{Co}_2\text{o-}(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_3^{2-}$  und  
 $[\text{Ni}_3\text{o-}(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_4^{2-}**$

Von Wolfgang Tremel, Bernt Krebs und Gerald Henkel\*

Aus dem Reaktionssystem  $\text{MCl}_2/\text{X/Y}$  {M = Fe, Co, Ni; X = *o*-Xylool- $\alpha,\alpha'$ -dithiolat ( $\text{S}_2\text{o-xylyl}^{2-}$ ), Durol- $\alpha,\alpha'$ -dithiolat ( $\text{S}_2\text{dur}^{2-}$ ); Y =  $\text{S}^{2-}$ , S,  $\text{SPh}^{\ominus}$ ,  $\text{S}_2\text{o-xylyl}^{2-}$ , 1,1-Dithiolat} konnten die Dreikerncluster 1-4<sup>[1,2]</sup> sowie die Thiolat-Ionen 5 und 7<sup>[2,3]</sup> isoliert werden, das heißt sowohl gemischte Metall-Thiolat-Sulfide als auch reine Metall-Thiolate. Komplexe, die neben Thiolat- noch  $\text{S}_n^{2-}$ -Liganden ( $n \geq 2$ ) enthalten, sind bisher unbekannt<sup>[1,5]</sup>.

[\*] Dr. G. Henkel, Dr. W. Tremel, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Das  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Gerüst von 1 und 2 interessiert neben dem analogen Fragment aus dem gemischtvivalenten Cluster  $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4-}$ <sup>[4]</sup> als Strukturmodell der Zentren in [3Fe-4S]-Proteinen<sup>[5]</sup>. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Mangan führte zunächst zur Synthese der zu 5 und 7 analogen Mangankomplexe 6 bzw. 8<sup>[6]</sup>. Die Thiophenolat-Spezies 5 und 6 können zu den Anionen 9 bzw. 10 ( $\text{R}_2\text{dtc}^{\ominus}$  = Dialkyldithiocarbamat) derivatisiert werden<sup>[7]</sup>, in denen die einzähnige  $\text{PhS}^{\ominus}$ -Gruppe durch eine zweizähnige  $\text{R}_2\text{dtc}^{\ominus}$ -Gruppe ersetzt ist. Außerdem gelang uns die Isolierung der neuen Thiolat-Ionen  $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{o-xylyl})_3]^{2-}$  11 und  $[\text{Ni}_3(\text{S}_2\text{o-xylyl})_4]^{2-}$  13.

$[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{o-xylyl})_3]^{2-}$  11  
 $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{o-xylyl})_3] \cdot 5 \text{ MeOH}$  12

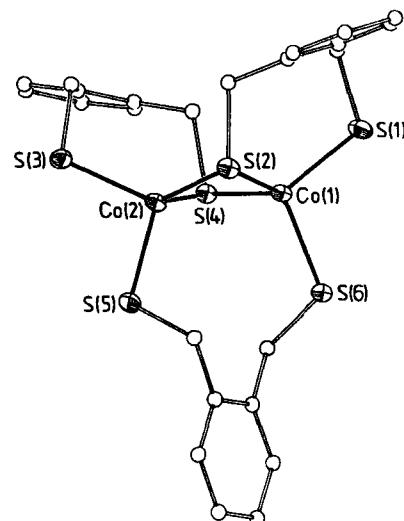


Abb. 1. Struktur des Anions 11 im Kristall von 12 mit Schwingungsellipsoiden der Co- und S-Atome (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome,  $-130^\circ\text{C}$ ). Wichtige Abstände [Å]: Co1...Co2 2.786(1), S1...S3 6.629(3), S5...S6 4.264(3), Co1-S1 2.271(2), Co1-S2 2.294(2), Co1-S4 2.290(2), Co1-S6 2.308(2), Co2-S3 2.261(2), Co2-S2 2.310(2), Co2-S4 2.299(2), Co2-S5 2.306(2); Winkelbereiche [ $^\circ$ ]: S-Co-S 99.77(8) bis 122.20(8); Co-S-Co 74.47(7) und 74.74(7).

Das mit 7 isostrukturelle zweikernige Anion 11 (Abb. 1) entsteht bei der Reaktion von  $\text{CoCl}_2$  mit  $\text{S}_2\text{o-xylyl}^{2-}$  (im Verhältnis 2:3) in Methanol und fällt nach Zugabe von  $\text{Me}_4\text{NCl}$  als kristallines Salz 12 aus<sup>[8,9]</sup>. Das  $\text{Co}_2\text{S}_6$ -Zentrum von 11 besteht als Ausschnitt des  $\text{M}_3\text{S}_4$ -Zentrums von 1, 2 oder 3 aus kantenverknüpften  $\text{MS}_4$ -Tetraedern, wobei eine der drei  $\text{S}_2\text{o-xylyl}^{2-}$ -Gruppen nicht als Chelatligand fungiert, sondern das  $\text{Co}_2\text{S}_4$ -Fragment henkelartig überspannt. Die S-Atome dieser Gruppe besetzen somit gegenüberliegende terminale Koordinationsstellen des  $\text{Co}_2\text{S}_4$ -Zentrums. Der starre 1,4-Dithiolatligand kann eine ebene  $\text{Co}_2(\mu-\text{S})_2$ -Einheit nicht überbrücken. Der S5...S6-Abstand innerhalb dieses Liganden bewirkt mit 4.264(3) Å eine Faltung dieser Einheit entlang des S2...S4-Vektors